

29. 3. 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 1 月 3 0 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 2 3 0 6 1
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 2 3 0 6 1]

出 願 人 日本製紙株式会社
Applicant(s):

REC'D 03 JUN 2004

WIPO

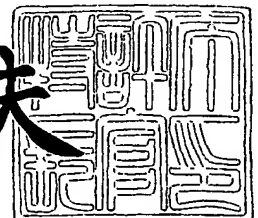
PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 5 月 2 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 5176
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 B41M 5/00
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都北区王子 5 丁目 2 1 番 1 号 日本製紙株式会社 商品研究
 所内
 【氏名】 吉田 義雄
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都北区王子 5 丁目 2 1 番 1 号 日本製紙株式会社 商品研究
 所内
 【氏名】 登坂 昌也
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都北区王子 5 丁目 2 1 番 1 号 日本製紙株式会社 商品研究
 所内
 【氏名】 鈴木 由生
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都北区王子 5 丁目 2 1 番 1 号 日本製紙株式会社 商品研究
 所内
 【氏名】 濱田 薫
【特許出願人】
 【識別番号】 000183484
 【氏名又は名称】 日本製紙株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100074572
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 河澄 和夫
【選任した代理人】
 【識別番号】 100126169
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 小田 淳子
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 012553
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9704982

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

支持体上に、少なくとも顔料及び水系バインダー樹脂を含有する塗工液を塗布してインク受容層を設けたインクジェット記録媒体であって、前記顔料はコロイダルシリカと気相法シリカを含み、前記コロイダルシリカは一次粒子径が10 nm以上50 nm以下でかつ一次粒子径に対する二次粒子径の比が1.5から3.0であり、前記気相法シリカは比表面積が $130\text{ m}^2/\text{g} \sim 300\text{ m}^2/\text{g}$ であり、かつ、前記インク受容層面の75度鏡面光沢度が50%以上であることを特徴とするインクジェット記録媒体。

【請求項 2】

前記水系バインダーはポリビニルアルコール及び／又はその誘導体であることを特徴とする請求項1に記載されたインクジェット記録媒体。

【請求項 3】

インク受容層面の像鮮明度が20%以上であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載されたインクジェット記録媒体。

【請求項 4】

インク受容層はキャストコート法によって支持体上に設けられることを特徴とする請求項1から請求項3のいずれかに記載されたインクジェット記録媒体。

【書類名】明細書

【発明の名称】インクジェット記録媒体

【技術分野】

【0001】

インクジェット記録媒体に関し、特に染料および顔料インクでの印字に適し、銀塩写真並の光沢感が得られるインクジェット記録媒体に関する。

【背景技術】

【0002】

一般にインクジェット記録方式は、種々の機構によりインクの小滴を吐出し、記録用紙上に付着させることにより、ドットを形成し記録を行うものであるが、ドットインパクトタイプの記録方式に比べて騒音がなく、またフルカラー化が容易である上、高速印字が可能であるなどの利点がある。一方、インクジェット記録に使用されるインクは、通常直接染料や酸性染料などを用いた水性インクであるため乾燥性が悪いという欠点がある。

【0003】

最近では高解像度のデジタルビデオ、デジタルカメラ、スキャナーおよびパーソナルコンピュータの普及により高精細の画像を取り扱う機会が多くなり、これらのハードコピーをインクジェットプリンターで出力する事が多くなっている。これに伴い記録媒体に対しても要求特性が多様化してきており、中でも銀塩写真並の光沢感を有する記録媒体の要望が高くなってきている。

【0004】

このようなインクジェット記録方式に用いられるインクジェット記録用紙に要求される特性として、インク乾燥速度が速いこと、印字濃度が高いこと、インクの溢れや滲みがないこと、更に、インクを吸収することにより用紙が波打ちしないこと等が挙げられる。これらの特性を満たした高画質のインクジェット記録用紙を、キャストコート法により製造する方法は既に提案されている（特許文献1，特許文献2参照）。

【0005】

キャストコート法は、顔料と結着剤とを主成分とする塗工液を基紙上に塗工してインク受理層となる塗工層を設け、湿潤し、可塑状態の塗工層をキャストドラム（鏡面仕上げの面）に押し当て、光沢仕上げる方法であり、（1）塗工層が湿潤状態にある間に鏡面仕上げた加熱ドラムに圧着して乾燥するウェットキャスト法（直接法）、（2）湿潤状態の塗工層を一旦（半）乾燥した後に再湿潤液により膨潤可塑化させ、鏡面仕上げた加熱ドラムに圧着し乾燥するリウエットキャスト法（再湿潤法）、（3）湿潤状態の塗工層を凝固処理によりゲル状態にして、鏡面仕上げた加熱ドラムに圧着し乾燥するゲル化キャスト法（凝固法）、の3種類に一般に分けることができる。

【0006】

一方、高い光沢を付与するためキャスト層にコロイダルシリカを配合することも行なわれる。代表的なコロイダルシリカは5～50nmの球状シリカ粒子が二次凝集せずに、水中に安定なコロイド状態で分散したものである。非常に微粒子なので、乾燥すると非常に透明で高光沢の塗膜が得られる（特許文献3，特許文献4参照）。

【0007】

しかし、コロイダルシリカはそのほとんどが真球状粒子であり、各一次粒子が凝集することなく単分散しているため、乾燥状態では粒子が密に充填され、粒子間の空隙が非常に少ない構造をとる。従って、コロイダルシリカの細孔容積は一般的には0.4ml/g未満であり、キャスト層に配合した場合にはインク吸収速度が遅くなり、インクあふれや、濃度むらの原因となる欠点があった。

【0008】

また、インク吸収層に気相法により製造された合成シリカ微粒子を配合することも行われている（特許文献5，特許文献6参照）。気相法シリカは、一次粒子の平均粒径が数nm～数十nmの超微粒子であり、高い光沢が得られるという特徴がある。気相法合成シリカは、例えば、特許文献7に開示されているように、揮発性珪素化合物を火焰中で高温分

解する方法により製造されるもので、分散性・透明性に優れたシリカ凝集粒子である。気相法シリカは嵩高い粉体であり、湿式法シリカと比べると機械的に水分散液とすることが容易である。この水分散液を塗布すると比較的光沢が高く、かつインク吸収性も良好な塗膜を形成できる。しかしながら、凝集した一次粒子間の結合が比較的弱いために、塗膜を作製する際に水の乾燥によりもたらされる、空隙間に働く強力な毛管力により、凝集状態の破壊が起こり易く、キャスト層に肉眼でも見える数mmのひび割れが入り易いという大きな欠点があった。

【0009】

- 【特許文献1】特開昭62-95285号公報
- 【特許文献2】特開平5-59694号各公報
- 【特許文献3】特開平5-338348号公報
- 【特許文献4】特開平10-217599号公報
- 【特許文献5】特開平10-81064号公報
- 【特許文献6】特開平11-34481号公報
- 【特許文献7】特公昭59-169922号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

特許文献1, 2の製造方法は、いずれも合成シリカを主成分とする顔料、及び結着剤とからなるインク受容層を、未乾燥の湿潤状態にあるうちに、加熱された鏡面仕上げ面に圧着して鏡面を写し取ると同時に乾燥させ、高光沢のキャストコート紙を得るものであるが、インクジェットプリンターで印字した場合、印字濃度が低く、又最表層の光沢感が低く、銀塩写真並の光沢感を得ることが出来なかった。このような理由の一つとして、使用する顔料の粒子径が大きいために、光沢感の高い物が得られず、また使用する顔料の透明性が低いことにより、高い印字濃度が得られない。

【0011】

また、光沢感を向上するため顔料の粒子径が小さいコロイダルシリカや気相法シリカを使用した場合においては、前述のような問題が発生するだけでなく、インク中に粒子径が50nm～150nmの色剤粒子を含む顔料インクを用いたインクジェットプリンターで印字した場合には、インク粒子の塗工層への沈み込みが多くなり、印字濃度の高いインクジェット記録媒体を得ることができない。

従って本発明では銀塩写真並の高い光沢感を有し、かつ染料インクのみならず顔料インクでインクジェット記録を行った場合においても印字濃度の高いインクジェット記録媒体を得ることを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

発明者等は上記課題を解決すべく検討を行った結果、インク受容層である顔料として特定の形状を有するコロイダルシリカと特定の比表面積を有する気相法シリカとを用いることにより、上記問題を解決できるとを見いだした。

従って、本発明の上記目的は支持体上に、少なくとも顔料及び水系バインダー樹脂を含有する塗工液を塗布してインク受容層を設けたインクジェット記録媒体であって、前記顔料はコロイダルシリカと気相法シリカを含み、前記コロイダルシリカは一次粒子径が10nm以上50nm以下でかつ一次粒子径に対する二次粒子径の比が1.5から3.0であり、前記気相法シリカは比表面積が $130\text{ m}^2/\text{g}$ ～ $300\text{ m}^2/\text{g}$ であり、かつ、前記インク受容層面の75度鏡面光沢度が50%以上であることを特徴とするインクジェット記録媒体によって達成された。

また、水系バインダーはポリビニルアルコール及び／又はその誘導体であることが好ましい。さらにインク受容層面の像鮮明度が20%以上であることが好ましく、インク受容層はキャストコート法によって支持体上に設けられることが好ましい。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、銀塩写真並の高い光沢感を有し、かつ染料インクのみならず顔料インクでインクジェット記録を行った場合においても印字濃度の高いインクジェット記録媒体を得ることができる。また、ポリビニルアルコールの含有量を顔料100質量部に対して3～25質量部にすることで操作性に優れ、かつインク吸収性の両性能を満たし、かつ印字品質も優れたものとなる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

以下に本発明の詳細を示す。

本発明で使用される支持体としては紙、布、樹脂フィルム、樹脂被覆紙等のシート状のものを好ましく使用することができるが、好ましくは紙（塗工紙、未塗工紙等）を用いる。前記紙の原料パルプとして、化学パルプ（針葉樹の晒または未晒クラフトパルプ、広葉樹の晒または未晒クラフトパルプ等）、機械パルプ（グランドパルプ、サーモメカニカルパルプ、ケミサーモメカニカルパルプ等）、脱墨パルプ等を単独または任意の割合で混合して使用することが可能である。また、前記紙のpHは、酸性、中性、アルカリ性のいずれでも良い。また、紙中に填料を含有させると、紙の不透明度が向上する傾向があるため、填料を含有させることが好ましく、填料としては、水和珪酸、ホワイートカーボン、タルク、カオリン、クレー、炭酸カルシウム、酸化チタン、合成樹脂填料等の公知の填料を使用することができる。

本発明におけるインク受容層は顔料と水系バインダー樹脂を主成分とし、顔料としては以下に示すコロイダルシリカと気相法シリカとを含有する。

【0015】

本発明におけるインク受容層に用いられるコロイダルシリカとして一次粒子の平均粒子径が10nm以上50nm以下でかつ二次粒子径と一次粒子径の比が二次粒子径/一次粒子径=1.5から3.0の範囲を有する。このコロイダルシリカは、その分散状態を顕微鏡で観察した場合に、球状の一次粒子が2～3個結合した形状であり、これを適宜「ピーナツ状」と称する。球状の一次粒子が単分散したいわゆる球状コロイダルシリカをインク受容層に用いた場合は、インク吸収性が劣るが、ピーナツ状に凝集したコロイダルシリカは、光沢感とインク発色性、インク吸収性をともに満足させることができる。

【0016】

本発明のコロイダルシリカの平均一次粒子径が10nmより小さい場合には透明性は高いが、インク受容層に存在する粒子間の空隙が損なわれることになり、インク吸収性が低下する。一方、コロイダルシリカの平均一次粒子径が50nmより大きい場合には粒子間の空隙は良好となるが、不透明性が増大してくるため、インクジェット記録した際の発色性が低下する。

【0017】

また二次粒子径/一次粒子径の比が1.5よりも小さい場合には透明性は良好であるが、粒子間の空隙が不足するためインクの吸収性が劣る傾向にある。一方、二次粒子径/一次粒子径の比が3.0を越える場合にはインク吸収性は良好であるが、不透明性が増大してくるため、インクジェット記録した際の発色性が低下する。より好ましい二次粒子径/一次粒子径の比は二次粒子径/一次粒子径=1.8～2.8である。また、二次粒子における一次粒子の結合（凝集）個数を平均した値は、上記比にほぼ対応した値となる。

なお、一次粒子径（BET法で測定）や二次粒子径（動的光散乱法で測定）はコロイダルシリカの製造条件によりコントロールできる。このようなコロイダルシリカとしては、扶桑化学工業社製の商品名クォートロンを上げることができる。

【0018】

なお、本実施形態において、コロイダルシリカの分散状態を顕微鏡で観察した際、ピーナツ状コロイダルシリカ以外のコロイダルシリカが全く観察されないことは必要でなく、一次粒子径に対する二次粒子径の比を測定した値（マクロ的な物性）が3.0を超えなければ、他のコロイダルシリカや単一の一次粒子を含んでもよい。

【0019】

また、本発明において用いられる気相法シリカは、乾式法シリカ、或いはヒュームドシリカとも呼ばれ、一般的には火炎加水分解法によって作られる。具体的には四塩化珪素などの揮発性シラン化合物の酸水素炎中における気相加水分解によって製造され、火炎の温度、酸素と水素の供給比率、原料の四塩化珪素供給量等の条件を変更することにより得られる。四塩化ケイ素の代わりにメチルトリクロロシランやトリクロロシラン等のシラン類も、単独または四塩化ケイ素と混合した状態で使用することができる。気相法シリカは日本アエロジル株式会社からアエロジル、株式会社トクヤマからレオロシールQSタイプとして市販されており入手することができる。気相法シリカの平均一次粒径は5～50nmであることが好ましい。

【0020】

前記気相法シリカは、比表面積（BET法）が $130\text{ m}^2/\text{g} \sim 300\text{ m}^2/\text{g}$ であるとインク受容層の透明性が高くなりかつ塗料に配合した際の安定性が良好である。比表面積が $130\text{ m}^2/\text{g}$ より小さい場合にはインク受容層の不透明性が増し、インクジェットプリンターで印字した場合の印字濃度が低下する等の不具合を生じる。一方比表面積が $300\text{ m}^2/\text{g}$ を越えるとインク受容層の透明性が良好となりインクジェットプリンターで印字した場合の印字濃度が高く良好であるが、塗料の安定性が劣る傾向にあり、塗工性に問題を生じる等の欠点がある。

【0021】

インク受容層中のコロイダルシリカと気相法シリカの配合比はコロイダルシリカ／気相法シリカ＝45／55～95／5が好ましいが、更に好ましくはコロイダルシリカ／気相法シリカ＝60／40～80／20である。コロイダルシリカの割合が大きい場合には塗工層の透明性が高くインクジェットプリンターで印字した際の印字濃度が高いが、インクの吸収性が低下する傾向にある。一方コロイダルシリカの配合比が少ない場合にはインクジェットプリンターで印字した際のインク吸収性が良好であるが、光沢感が低下する傾向にある。

【0022】

なお、本発明の効果を損なわない範囲で、公知の白色顔料を1種以上混合することも可能である。例えば、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、アルミナ、コロイダルアルミナ、擬ペーマイト、水酸化アルミニウム、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、リトポン、ゼオライト、加水ハロイサイト、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料を併用することができる。

【0023】

本発明のインク受容層には少なくとも1種類以上の水系バインダー樹脂を含む。本発明でいう水系バインダー樹脂とは水溶性樹脂及び水分散性樹脂を意味し、具体的にはポリビニルアルコール及びその誘導体、ポリビニルピロリドン、ウレタン樹脂エマルジョン由来のウレタン樹脂、酸化澱粉、エステル化澱粉等の澱粉類、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体、カゼイン、ゼラチン、大豆タンパク、スチレンーアクリル樹脂及びその誘導体、スチレンーブタジエン樹脂ラテックス、アクリル樹脂エマルジョン、酢酸ビニル樹脂エマルジョン、塩化ビニル樹脂エマルジョン、尿素樹脂エマルジョン、アルキッド樹脂エマルジョン及びこれらの誘導体等があげられ、これらの水系バインダー樹脂を単独又は混合して用いることができる。

【0024】

本発明においては、インク吸収性、発色性および光沢感の性能バランスがよいという点から部分鹸化およびまたは完全鹸化のポリビニルアルコール（その誘導体も含む）をインク受容層に含有することが好ましく、この場合、さらにインクジェット記録した際のイン

ク吸収性、発色性および光沢感を損なわない範囲で前述した他の水系バインダー樹脂を配合することが可能である。。

【0025】

水系バインダー樹脂の含有量としてはインク受容層中に3～28質量%の割合で含有されることが好ましく、さらには9～25質量%であることがより好ましい。インク受容層における水系バインダー樹脂の含有量が多いとインク吸収性が低下する傾向にあり、逆に含有量が少ないとインク受容層の強度が低下する傾向にある。

【0026】

インク受容層には、その他添加剤として、染料定着剤、顔料分散剤、増粘剤、流動性改良剤、消泡剤、抑泡剤、離型剤、発泡剤、浸透剤、着色染料、着色顔料、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防腐剤、防バイ剤、耐水化剤、湿潤紙力増強剤、乾燥紙力増強剤等を適宜配合することもできる。また、インク受容層をキャストコート法で設ける場合、インク受容層用にはキャストドラムからの剥離性を向上することを目的として剥離剤を含有することが出来る。添加する剥離剤の融点は90～150℃であることが好ましく、特に95～120℃であることが好ましい。上記の範囲においては剥離剤の融点が鏡面仕上げの金属表面温度とほぼ同等であるため、剥離剤としての能力が最大限に発揮される。剥離剤は上記特性を有していれば特に限定されるものではない。

【0027】

本発明のインクジェット記録媒体は、インク受容層面から測定した75度鏡面光沢度が50%以上であると銀塩写真のような光沢感のあるインクジェット記録媒体となる。さらに、像鮮鋭度が20%以上であることが好ましい。75度鏡面光沢度はJIS-P-8142に準じて測定し、像鮮鋭度はJIS-K-7105に準じて測定する。

【0028】

本発明において、染料インクのみならず、顔料インクいずれを用いたインクジェット記録においても印字濃度が向上する理由は定かではないが、特に顔料インクを用いたインクジェット記録においては、インク受容層の顔料として上記のコロイダルシリカと気相法シリカを含有することで、インク受容層の透明性を高くし、また表面の発生すると思われるクラック（亀裂）を小さくすることが可能となり、その結果印字濃度が向上すると考えられる。

【0029】

高い光沢を有するインクジェット記録媒体を得られるという点から、本発明においてはインク受容層をキャストコート法により支持体上に設けられることが好ましい。キャストコート法は支持体上にインク受容層用塗工液を塗工してインク受容層となる塗工層を設け、湿潤し、可塑状態の塗工層をキャストドラム（鏡面仕上げの面）に押し当て、光沢仕上げする方法である。本発明においては直接法、凝固法、再湿潤法のうちいずれの方法を用いることができるが、高い光沢を得られるという点からは凝固法が、生産性を向上するという点からは再湿潤法が好ましい。

【0030】

凝固法キャストコート法にてインク受容層を支持体上に設ける場合は、インク受容層用塗工液を支持体上に塗工し、その塗工層が湿潤状態の内に水系バインダー樹脂を凝固（あるいは架橋）する作用を持つ処理液を塗布し、その後加熱した鏡面に圧着し、光沢を付与する。例えば、水系バインダー樹脂としてポリビニルアルコールを用いた場合にはポリビニルアルコールを凝固させる作用を持つ化合物を含有する水溶液であればいずれのものも使用することができるが、特に、ホウ酸とホウ酸塩とを含有する処理液が好ましい。混合して用いることにより、適度な固さの凝固を得ることが容易となり、良好な光沢感を有するインクジェット記録用のキャストコート紙を得ることが出来る。

【0031】

再湿潤法キャストコート法にてインク受容層を支持体上に設ける場合は、インク受容層用塗工液を支持体上に塗工乾燥し、乾燥状態の塗工層に水系バインダー樹脂を可塑化する作用を持つ処理液を塗布し、その後加熱した鏡面に圧着し、光沢を付与する。再湿潤

法キャストコート法の場合は、処理液を塗布する際にインク受容層が乾燥状態であるため、鏡面ドラム表面を写し取ることが難しく、表面の微小な凹凸が多くなり光沢感は若干落ちる傾向にあるが、塗工速度を他の方法に比較して高くすることが可能になるため、生産性が向上する。

【0032】

支持体上に塗工液を塗布する方法としては、ブレードコーター、エアナイフコーター、ロールコーター、ブラッシュコーター、キスコーター、スクイズコーター、カーテンコーター、ダイコーター、バーコーター、グラビアコート等の公知の塗工機を用いた塗工する方法の中から適宜選択して使用することができる。処理液を塗布する方法としてはロール、スプレー、カーテン方式等があげられるが、特に限定されない。

【0033】

インク受容層の塗工量は、原紙の表面を覆い、かつ十分なインク吸収性が得られる範囲で任意に調整することができるが、記録濃度及びインク吸収性を両立させる観点から、片面当たり、固形分換算で $5 \sim 3.0 \text{ g/m}^2$ であることが好ましい。さらに好ましい範囲は $1.0 \text{ g/m}^2 \sim 2.5 \text{ g/m}^2$ である。 3.0 g/m^2 を超えると、鏡面ドラムからの剥離性が低下し塗工層が鏡面ドラムに付着するなどの問題を生じる。本発明においては必要に応じて支持体とインク受容層の間にアンダー層を設けても良いし、インク受容層を設ける面とは反対側の支持体上に筆記性、帯電防止性、防汚性、滑り性糖を付与するためのバック層を設けることも可能である。

【0034】

また、本発明で使用するインク受容層を形成する塗工液、処理液には、必要に応じて顔料分散剤、保水剤、増粘剤、消泡剤、防腐剤、着色剤、耐水化剤、湿潤剤、蛍光染料、紫外線吸収剤、カチオン性高分子電解質等を適宜添加することができる。

【実施例】

【0035】

以下、本発明を実施例によって更に詳述するが、本発明はこれによって限定されるものではない。又、特に断らない限り、以下に記載する「部」及び「%」は、それぞれ「質量部」及び「質量%」を示す。

<実施例1>

叩解度285mlの広葉樹晒クラフトパルプ(L-BKP)100部からなるパルプスラリーにタルク10重量部、硫酸アルミニウム1.0重量部、合成サイズ剤0.1重量部、歩留向上剤0.02重量部を添加した支持体を抄紙機で抄紙するに際し、デンプンを両面に片面当り固形分で 2.5 g/m^2 となるように塗布して、坪量 170 g/m^2 の原紙を得た。この原紙に塗工液Aをブレードコーターで片面に塗工量が 8 g/m^2 となるように塗工して 140°C で送風乾燥した。次いでさらに塗工液Aを塗工した面にロールコーターで塗工液Bを 20 g/m^2 塗工し、塗工層が湿潤状態にあるうちに、凝固液Cを用いて、凝固させ、次いでプレスロールを介して加熱された鏡面仕上げ面に圧着して鏡面を写し取り、 198 g/m^2 のインクジェット記録媒体を得た。

【0036】

塗工液A：顔料として、合成シリカ(ファインシールX-37：株式会社トクヤマ社製)100部にラテックス(LX438C：住友化学工業株式会社製の商品名)5部及びポリビニールアルコール(PVA117：株式会社クラレ社製の商品名)24部、サイズ剤(ポリマロン360：荒川化学工業株式会社製の商品名)5部配合して濃度20%の水性塗工液を調製した。

塗工液B：顔料として、平均一次粒子径が 15 nm で、二次粒子/一次粒子径の比が2.7のコロイダルシリカ(クォートロンPL-1：扶桑化学工業社製の商品名)を50部、比表面積が $130 \text{ m}^2/\text{g}$ の気相法シリカ(アエロジル130：日本アエロジル株式会社製)を50部、バインダーとして重合度3500のポリビニールアルコール(PVA235：クラレ株式会社製の商品名)を5部、消泡剤0.2部を配合して濃度20%の塗工液を調整した。

凝固液 C: 硼砂 2%、ホウ酸 2% (硼砂/ホウ酸の質量比 = 1/1、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ および H_3BO_3 換算で計算)、離型剤 (FL-48C: 東邦化学工業社製) 0.2% を配合して凝固液を調整した。

【0037】

<実施例 2>

実施例 1 において、塗工液 B の顔料として、平均一次粒子径が 23 nm で、二次粒子/一次粒子径の比が 2.2 のコロイダルシリカ (クォートロン PL-2: 扶桑化学工業社製の商品名) を 70 部、比表面積が $200 \text{ m}^2/\text{g}$ の気相法シリカ (アエロジル 200V: 日本アエロジル株式会社製) を 30 部、バインダーとして重合度 2600 のポリビニールアルコール (MA26GP: 信越化学株式会社製の商品名) を 10 部、消泡剤 0.2 部を配合して濃度 22% の塗工液を調整した以外は実施例 1 と同様にしてインクジェット記録媒体を得た。

【0038】

<実施例 3>

実施例 2 において、塗工液 B のバインダーとして、重合度 1700 のポリビニールアルコール (PVA617: クラレ株式会社製の商品名) を 20 部とした以外は実施例 2 と同様にしてインクジェット記録媒体を得た。

【0039】

<実施例 4>

実施例 1 において、塗工液 B の顔料として、平均一次粒子径が 23 nm で、二次粒子/一次粒子径の比が 2.2 のコロイダルシリカ (クォートロン PL-2: 扶桑化学工業社製の商品名) を 60 部、比表面積が $200 \text{ m}^2/\text{g}$ の気相法シリカ (アエロジル 200V: 日本アエロジル株式会社製) を 40 部、バインダーとして重合度 500 のポリビニールアルコール (PVA105: クラレ株式会社製の商品名) を 15 部、重合度 2600 のポリビニールアルコール (MA26GP: 信越化学株式会社製の商品名) を 15 部、消泡剤 0.2 部を配合して濃度 24% の塗工液を調整した以外は実施例 1 と同様にしてインクジェット記録媒体を得た。

【0040】

<実施例 5>

実施例 1 において、塗工液 B の顔料として、平均一次粒子径が 23 nm で、二次粒子/一次粒子径の比が 2.2 のコロイダルシリカ (クォートロン PL-2: 扶桑化学工業社製の商品名) を 95 部、比表面積が $300 \text{ m}^2/\text{g}$ の気相法シリカ (アエロジル 300: 日本アエロジル株式会社製) を 5 部、バインダーとして重合度 2600 のポリビニールアルコール (MA26GP: 信越化学株式会社製の商品名) を 5 部、消泡剤 0.2 部を配合して濃度 20% の塗工液を調整した以外は実施例 1 と同様にしてインクジェット記録媒体を得た。

【0041】

<実施例 6>

実施例 4 において、塗工液 B の顔料として、平均一次粒子径が 23 nm で、二次粒子/一次粒子径の比が 2.2 のコロイダルシリカ (クォートロン PL-2: 扶桑化学工業社製の商品名) を 50 部、比表面積が $200 \text{ m}^2/\text{g}$ の気相法シリカ (レオロシル Q S-102: 株式会社トクヤマ社製) を 50 部として濃度 24% の塗工液を調整した以外は実施例 4 と同様にしてインクジェット記録媒体を得た。

【0042】

<実施例 7>

実施例 3 において、比表面積が $200 \text{ m}^2/\text{g}$ の気相法シリカ (レオロシル Q S-102: 株式会社トクヤマ社製) を 30 部とした以外は実施例 3 と同様にしてインクジェット記録媒体を得た。

【0043】

<実施例 8>

実施例1において、塗工液Aの塗工をせずに、次いで塗工液Bの顔料として、平均一次粒子径が35nmで、二次粒子／一次粒子径の比が2.0のコロイダルシリカ（クォートロンPL-3：扶桑化学工業社製の商品名）を50部、比表面積が300m²/gの気相法シリカ（アエロジル300：日本アエロジル株式会社製）を50部、バインダーとして重合度500のポリビニールアルコール（PVA105：クラレ株式会社製の商品名）を35部、消泡剤0.2部を配合して濃度22%の塗工液を調整し、塗工量を25g/m²として、実施例1と同様にして195g/m²のインクジェット記録媒体を得た。

【0044】

<実施例9>

実施例2において、塗工液Bの顔料として、平均一次粒子径が23nmで、二次粒子／一次粒子径の比が2.2のコロイダルシリカ（クォートロンPL-2：扶桑化学工業社製の商品名）を70部、比表面積が200m²/gの気相法シリカ（アエロジル200V：日本アエロジル株式会社製）を30部、バインダーとして重合度2600のポリビニールアルコール（MA26GP：信越化学株式会社製の商品名）を3部、消泡剤0.2部を配合して濃度23%の塗工液を調整した以外は実施例1と同様にしてインクジェット記録媒体を得た。

【0045】

<実施例10>

実施例7の塗工液Bにおいて：顔料として、平均一次粒子径が23nmで、二次粒子／一次粒子径の比が2.2のコロイダルシリカ（クォートロンPL-2：扶桑化学工業社製の商品名）を70部、比表面積が200m²/gの気相法シリカ（レオロシールQS-102：株式会社トクヤマ社製）を30部、バインダーとして重合度500のポリビニールアルコール（PVA105：クラレ株式会社製の商品名）を40部、消泡剤0.2部を配合して濃度24%の塗工液を調整した以外は実施例1と同様にしてインクジェット記録媒体を得た。

【0046】

<比較例1>

実施例1において塗工液Bを、顔料として、平均一次粒子径が23nmで、二次粒子／一次粒子径の比が2.2のコロイダルシリカ（クォートロンPL-2：扶桑化学工業社製の商品名）を100部、バインダーとして重合度500のポリビニールアルコール（PVA105：クラレ株式会社製の商品名）を5部、消泡剤0.2部を配合して濃度23%の塗工液を調整した以外は実施例1と同様にしてインクジェット記録媒体を得た。

【0047】

<比較例2>

実施例1において、塗工液Bの顔料として、比表面積が200m²/gの気相法シリカ（アエロジル200V：日本アエロジル株式会社製）を100部、バインダーとして重合度2600のポリビニールアルコール（MA26GP：信越化学株式会社製の商品名）を10部、消泡剤0.2部を配合して濃度12%の塗工液を調整した以外は実施例1と同様にしてインクジェット記録媒体を得た。

【0048】

<比較例3>

実施例3において、塗工液Bの顔料を、平均一次粒子径が52nmで、二次粒子／一次粒子径の比が2.2のコロイダルシリカ（クォートロンPL-5：扶桑化学工業社製の商品名）を70部、比表面積が200m²/gの気相法シリカ（アエロジル200V：日本アエロジル株式会社製）を30部、バインダーとして重合度1700のポリビニールアルコール（PVA617：クラレ株式会社製の商品名）を20部、消泡剤0.2部を配合して濃度23%の塗工液を調整した以外は実施例1と同様にしてインクジェット記録媒体を得た。

【0049】

<比較例4>

実施例3において、塗工液Bの顔料を、平均一次粒子径が70nmで、二次粒子／一次粒子径の比が2.2のコロイダルシリカ（クォートロンPL-7：扶桑化学工業社製の商品名）を70部、比表面積が200m²/gの気相法シリカ（アエロジル200V：日本アエロジル株式会社製）を30部、バインダーとして重合度1700のポリビニールアルコール（PVA617：クラレ株式会社製の商品名）を20部、消泡剤0.2部を配合して濃度23%の塗工液を調整した以外は実施例1と同様にしてインクジェット記録媒体を得た。

【0050】

<比較例5>

実施例2の塗工液Bにおいて、顔料として、平均一次粒子径が23nmで、二次粒子／一次粒子径の比が2.2のコロイダルシリカ（クォートロンPL-2：扶桑化学工業社製の商品名）を70部、比表面積が270m²/gの沈降法シリカ（ファインシールX-37：株式会社トクヤマ社製）を30部、バインダーとして重合度2600のポリビニールアルコール（MA26GP：信越化学株式会社製の商品名）を20部、消泡剤0.2部を配合して濃度24%の塗工液を調整した以外は実施例1と同様にしてインクジェット記録媒体を得た。

【0051】

<比較例6>

実施例2の塗工液Bにおいて、顔料として、平均一次粒子径が23nmで、二次粒子／一次粒子径の比が2.2のコロイダルシリカ（クォートロンPL-2：扶桑化学工業社製の商品名）を70部、比表面積が330m²/gのゲル法シリカ（ミズカシルP50：水沢化学株式会社製）を30部、バインダーとして重合度2600のポリビニールアルコール（MA26GP：信越化学株式会社製の商品名）を20部、消泡剤0.2部を配合して濃度24%の塗工液を調整した以外は実施例1と同様にしてインクジェット記録媒体を得た。

【0052】

<比較例7>

実施例1において、塗工液Bの顔料として、平均一次粒子径が35～40nmで、二次粒子／一次粒子径の比が2.8～5.0の数珠状のコロイダルシリカ（スノーテックスST-PS-M：日産化学工業社製の商品名）を70部、比表面積が200m²/gの気相法シリカ（レオロシールQS-102：株式会社トクヤマ社製）を30部、バインダーとして重合度2600のポリビニールアルコール（MA26GP：信越化学株式会社製の商品名）を10部、消泡剤0.2部を配合して濃度22%の塗工液を調整した以外は実施例1と同様にしてインクジェット記録媒体を得た。

【0053】

<比較例8>

比較例7において、塗工液Bの顔料として、平均一次粒子径が25nmで、二次粒子／一次粒子径の比が11.1の房状のコロイダルシリカ（スノーテックスST-PS-M：日産化学工業社製の商品名）を70部、比表面積が200m²/gの気相法シリカ（レオロシールQS-102：株式会社トクヤマ社製）を30部、バインダーとして重合度2600のポリビニールアルコール（MA26GP：信越化学株式会社製の商品名）を10部、消泡剤0.2部を配合して濃度22%の塗工液を調整した以外は実施例1と同様にしてインクジェット記録媒体を得た。

【0054】

<比較例9>

比較例7において、塗工液Bの顔料として、平均一次粒子径が10～20nmの球状のコロイダルシリカ（スノーテックスST-30：日産化学工業社製の商品名）を70部、比表面積が200m²/gの気相法シリカ（レオロシールQS-102：株式会社トクヤマ社製）を30部、バインダーとして重合度2600のポリビニールアルコール（MA26GP：信越化学株式会社製の商品名）を10部、消泡剤0.2部を配合して濃度22%の塗

工液を調整した以外は実施例 1 と同様にしてインクジェット記録媒体を得た。

【0055】

実施例 1～10、比較例 1～9 で得られたインクジェット記録用紙のキャスト塗工操作性、光沢感およびインクジェット記録試験は以下の方法で行った。結果は表 1、2 にまとめる。

(1) 操作性

キャストコーターで塗工する際の、キャストドラム表面の汚れを目視で評価した

○：キャストドラム表面の汚れが無いもの

△：キャストドラム表面が僅か曇る

×：キャストドラム表面に塗工層の一部が付着している

【0056】

(2) 光沢感

キャストコート紙表面の光沢感を下記の基準で評価した。

【0057】

○：75度鏡面光沢度が50%以上でかつ像鮮明度が40%以上のもの

△：75度鏡面光沢度が50%以上でかつ像鮮明度が20～40%のもの

×：75度鏡面光沢度が50%以下で、像鮮明度が20%以下のもの

・JIS P 8142 に準じて、75度鏡面光沢度の測定：光沢度計（村上色彩技術研究所製、True GLOSS GM-26PRO）を用いて、75度鏡面光沢度を測定した。

・像鮮明度：JIS K 7105 に準じて、写像性測定器（型番：ICM-1DP、スガ試験機株式会社製）を用いて測定した。測定角度を60度、くし幅2mmの条件で、紙のMD方向を測定した。

【0058】

(3) インクジェット記録試験

記録試験は染料インクを用いたインクジェットプリンター（PM-950C：エプソン株式会社製の商品名）および顔料インクを用いたインクジェットプリンター（PM-4000PX：エプソン株式会社製の商品名）を用いて所定のパターンを記録し、下記の基準によって評価した。

a、インク吸収性（ブリーディング）

赤と緑の混色べた部の境界で滲みを目視で評価した。

○：色の境界部が明瞭に分かれているもの

△[○]：色の境界部で、若干滲みがあるもののうち滲みが小さいもの

△：色の境界部で、若干滲みがあるもののうち、滲みの程度が比較的大きいもの

×：色の境界部で、滲みが非常に大きいもの

b、鮮やかさ

記録画像部の鮮やかさを目視で評価した。

【0059】

◎：非常に鮮やか

○：鮮やか

△：若干鮮やかさが劣る

×：鮮やかに見えない

【0060】

(4) コロイダルシリカの粒径測定

a) 一次粒子径の測定

試料の比表面積（窒素吸着法）を測定し、以下の(1)式に従い一次粒子径を計算により求めた。

$$d = 6000 / (\rho \times S) \quad (1)$$

但し、(1)式中、d：一次粒子径（nm）、 ρ ：シリカの密度（ $= 2.2 \text{ g/m}^3$ ）、S：比表面積（ m^2/g ）を表す。

b) 二次粒子径の測定

MALVERN INSTRUMENTS社製のZETASIZER 3000HSAを用いて測定した。

【0061】

【表1】

表1	コロイダルシリカ					シリカ			顔料配合量 部 コロイダルシリカ/シリカ	PVA 配合量 部	アンダー 層有無
	銘柄	形状	粒子径 nm 一次	二次	粒子径比 二次/一次	種類	銘柄	比表面積 m ² /g			
実施例1	PL1	ビーナツ状	15	40	2.7	気相法	アエロゾル130	130	50/50	5	有り
実施例2	PL2	ビーナツ状	23	51	2.2	気相法	アエロゾル200V	200	70/30	10	有り
実施例3	PL2	ビーナツ状	23	51	2.2	気相法	アエロゾル200V	200	70/30	20	有り
実施例4	PL2	ビーナツ状	23	51	2.2	気相法	アエロゾル200V	200	60/40	30	有り
実施例5	PL2	ビーナツ状	23	51	2.2	気相法	アエロゾル300	300	95/5	5	有り
実施例6	PL2	ビーナツ状	23	51	2.2	気相法	レオソールQS-102	200	50/50	30	有り
実施例7	PL2	ビーナツ状	23	51	2.2	気相法	レオソールQS-102	200	70/30	20	有り
実施例8	PL3	ビーナツ状	35	70	2.0	気相法	アエロゾル300	300	50/50	35	無し
実施例9	PL2	ビーナツ状	23	51	2.2	気相法	アエロゾル200V	200	70/30	3	有り
実施例10	PL2	ビーナツ状	23	51	2.2	気相法	レオソールQS-102	200	70/30	40	有り
比較例1	PL2	ビーナツ状	23	51	2.2	無し	—	—	100/0	5	有り
比較例2	無し	—	—	—	—	気相法	アエロゾル200V	200	0/100	10	有り
比較例3	PL5	ビーナツ状	52	113	2.2	気相法	アエロゾル200V	200	70/30	20	有り
比較例4	PL7	ビーナツ状	70	120	1.7	気相法	アエロゾル200V	200	70/30	20	有り
比較例5	PL2	ビーナツ状	23	51	2.2	沈降法	ファイブソールX-37	270	70/30	20	有り
比較例6	PL2	ビーナツ状	23	51	2.2	ゲル法	ミスカシルP50	330	70/30	20	有り
比較例7	ST-PS-M	数珠状	35-40	100-200	2.8-5.0	気相法	レオソールQS-102	200	70/30	20	有り
比較例8	ST-HS-M20	房状	25	278	11.1	気相法	レオソールQS-102	200	70/30	20	有り
比較例9	ST-30	球状	10-20	—	—	気相法	レオソールQS-102	200	70/30	20	有り

【0062】

【表 2】

表 2	キャスト コーター 操業性	光沢感	インク吸収性		鮮やかさ	
			染料	顔料	染料	顔料
実施例 1	○	○	○	○	○	○
実施例 2	○	○	○	○	○	◎
実施例 3	○	○	○	○	○	◎
実施例 4	○	○	○	○	○	◎
実施例 5	○	○	○	○	○	○
実施例 6	○	○	○	○	○	◎
実施例 7	○	○	○	○	○	◎
実施例 8	○	○	○	△ [○]	○	○
実施例 9	△	△	○	○	○	△
実施例 10	○	○	△	△	○	△
比較例 1	○	○	△	×	○	△
比較例 2	△	×	△	△	○	△
比較例 3	○	△	○	○	×	○
比較例 4	○	△	○	○	×	△
比較例 5	○	×	○	○	△	△
比較例 6	○	×	○	○	×	△
比較例 7	○	△	○	○	×	△
比較例 8	○	×	○	○	×	△
比較例 9	○	○	×	×	○	×

【0063】

表 1、2 から明らかなように、実施例 1 から 10 の本発明のインクジェット記録用紙では、操業性、光沢感、印字適性全てにおいて高い評価を得られた。ポリビニルアルコールの含有量が比較的少ない実施例 9 においては、キャストコーターの操業性が若干劣り、ポリビニルアルコールの含有量が若干多い実施例 10 においては、インク吸収性が若干劣っている。一方、気相法シリカを配合しない比較例 1 においてはインク吸収性が非常に劣るものであった。又、コロイダルシリカを配合しない比較例 2、気相法シリカの代わりに沈降法シリカを用いた比較例 5、ゲル法シリカを用いた比較例 6、コロイダルシリカとして鎖状のコロイダルシリカを用いた比較例 7、房状コロイダルシリカを用いた比較例 8 では高光沢のものが得られなかった。また、一次粒子径が 50 nm を越えるコロイダルシリカを配合した比較例 3、比較例 4、コロイダルシリカとして鎖状のコロイダルシリカを用いた比較例 7、房状コロイダルシリカを用いた比較例 8 は鮮やかさが劣るものであった。コロイダルシリカとして球状のコロイダルシリカを用いた比較例 9 ではインク吸収性が劣り、特

に顔量インクを用いたインクジェット記録で鮮やかな画像を得ることができなかった。

【 0 0 6 4 】

なお、表中の「粒径比」は、一次粒子径に対する二次粒子径の比を示す。又、コロイダルシリカの形状は、顕微鏡で観察したコロイダルシリカの凝集状態を便宜上表して分類したものであり、「ピーナツ状」とは、一次粒子が2個程度結合してピーナツのように、また「数珠状」とは数珠のように見えたものを、さらに「房状」とはブドウの房のように、また「球状」とは球状の粒子が独立しているように観察されるもの示す。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 銀塩写真並の高い光沢感を有し、かつ染料インクのみならず顔料インクでインクジェット記録を行った場合においても印字濃度の高いインクジェット記録媒体を得る。

【解決手段】 支持体上に、顔料及び水系バインダー樹脂を含有するインク受容層を設けたインクジェット記録媒体であって、前記顔料はコロイダルシリカと気相法シリカを含み、前記コロイダルシリカは一次粒子径が10 nm以上50 nm以下でかつ一次粒子径に対する二次粒子径の比が1.5から3.0であり、前記気相法シリカは比表面積が130 m²/g～300 m²/gであり、かつ、前記インク受容層面の75度鏡面光沢度が50%以上である。インク受容層はキャストコート法によって支持体上に設けることが好ましい。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 4 - 0 2 3 0 6 1
受付番号	5 0 4 0 0 1 5 6 5 1 8
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0 0 9 1
作成日	平成 1 6 年 2 月 2 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成16年 1月30日

特願 2 0 0 4 - 0 2 3 0 6 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 8 3 4 8 4]

1. 変更年月日

1 9 9 3 年 4 月 7 日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都北区王子1丁目4番1号

氏 名

日本製紙株式会社